

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 209/48

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 5/34

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 48 970 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 48 970

⑫

Aktenzeichen:

P 26 48 970.3

⑬

Anmeldetag:

28. 10. 76

⑭

Offenlegungstag:

11. 5. 78

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung:

Azomethinimide

⑦①

Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

⑦②

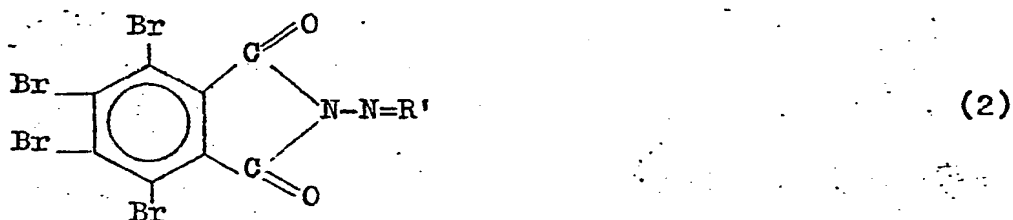
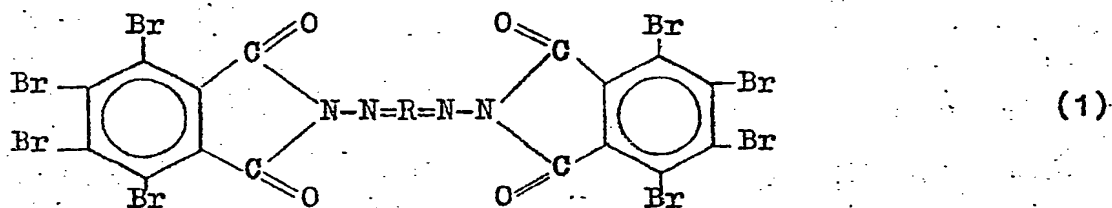
Erfinder:

Vollkommer, Norbert, Dr., 5210 Troisdorf; Blumenfeld, Georg, Dr.;
Schmidt, Werner, Dr.; 5205 St Augustin

DE 26 48 970 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Azomethinimide der Strukturformeln (1) und (2)



worin R einen beidseitig mit je einer Doppelbindung gebundenen Rest eines Di-aldehyds und R' einen mit einer Doppelbindung gebundenen Rest eines Mono-aldehyds bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Azomethinimide nach Anspruch 1, durch Umsetzung von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Hydrazin im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2, Bildung von N-Aminotetrabromphthalimid bei Temperaturen von 115 bis 150°C und darauf folgender Zugabe von Mono- oder Dialdehyden und Bildung der Azomethinimide bei Temperaturen von 80 bis 200°C.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung von N-Aminotetrabromphthalimid entweder zur Suspension des Tetrabromphthalsäureanhydrid in einem organischen

Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch das Hydrazin zugesetzt wird oder daß zur Lösung des Hydrazin in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch das Tetrabromphthalsäureanhydrid eingetragen wird, und die entstehende Hydrazidcarbonsäure durch Erhöhung der Temperatur cyclodehydratisiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einer getrennten Reaktion hergestelltes N-Aminotetrabromphthalimid mit Mono- oder Dialdehyden umgesetzt wird.
5. Verwendung der Azomethinimide nach Anspruch 1 als Flammenschutzmittel.
6. Kunststoff-Formmassen, enthaltend als Flammenschutzmittel Substanzen der Strukturformeln (1) und/oder (2) in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe.
7. Formmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffe thermoplastische lineare hochmolekulare Polyester verwendet werden.
8. Formmassen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff Polyäthylenterephthalat oder Polytetramethylenterephthalat verwendet wird.

809819/0047

9. Formmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffe thermoplastische Vinylpolymerisate oder Copolymerisate verwendet werden.
10. Formmassen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffe härtbare Harze verwendet werden.
11. Formmassen nach einem der Ansprüche 6 bis 10, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an synergistisch wirkenden Stoffen, insbesondere Antimonoxid.
12. Flammenschutzmittel bestehend aus oder enthaltend einen oder mehrere Stoffe der Formeln (1) oder (2).
13. N-Aminotetrabromphthalimid.

Dr. Le/Be

809819/0047

Troisdorf, den 21. Okt. 1976

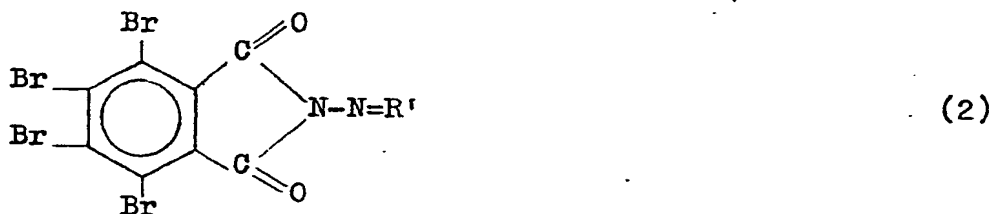
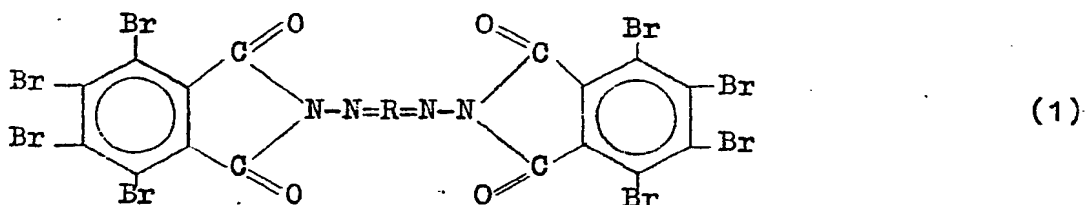
OZ: 76 093 (2669)

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESellschaft

Troisdorf, Bez. Köln

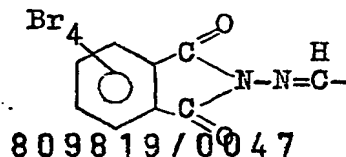
Azomethinimide

Gegenstand der Erfindung sind bromhaltige Azomethinimide der Strukturformeln (1) und (2)



in welchen R einen beidseitig mit je einer Doppelbindung gebundenen Rest eines Di-aldehyds und R' einen mit einer Doppelbindung gebundenen Rest eines Mono-aldehyds bedeuten.

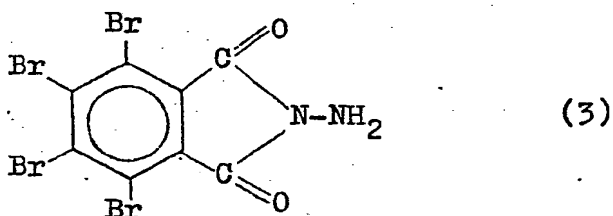
Die Azomethinimide können daher als Acylhydrazone von Monoaldehyden und Bisacylhydrazonen von Dialdehyden der allgemeinen Formel B-A-B' aufgefaßt werden, worin B die Bedeutung



B' die Bedeutung H oder B und A die Bedeutung eines, das C-Atom der oder beider Aldehydgruppen nicht enthaltenden, aliphatischen geradkettigen oder verzweigten, sehr bevorzugt gesättigten, Restes von 0 bis 25 C-Atomen, bevorzugt 0 bis 4 C-Atomen, oder eines aromatischen Restes, bevorzugt des Benzolrings, welcher gegebenenfalls durch insbesondere Alkyl substituiert ist, besitzen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Substanzen als Flamschutz-Mittel (FS-Mittel) für Kunststoffe.

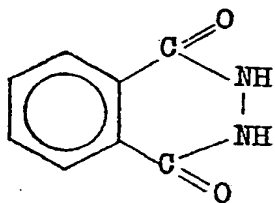
Die bromhaltigen Azomethinimide leiten sich als Schiff'sche Basen von N-Aminotetrabromphthalimid der Strukturformel (3)



und Mono- oder Dialdehyden wie beispielsweise Formaldehyd, Isobutyraldehyd, Glyoxal oder Terephthaldialdehyd ab.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher N-Aminotetrabromphthalimid der Formel (3), welches überraschend aus Tetrabromphthalsäureanhydrid und Hydrazin in reiner Form und guten Ausbeuten zugänglich ist.

Zwar war bekannt, Phthalsäureanhydrid und Hydrazin in Gegenwart von Lösungsmitteln, beispielsweise Essigsäure, zu Phthal-2,3-diaza-1,4-dion, einem Diazadion der Strukturformel (4) umzusetzen.



(4)

Nach H. Drew und H. Hatt, J. Chem. Soc. (1937), S. 16 bildet sich aus äquimolaten Mengen Phthalsäureanhydrid und Hydrazin primär eine Hydrazidcarbonsäure, welche sich in siedender Essigsäure ausschließlich zu dem Diazodion umsetzt. Bei Reaktionszeiten von wenigen Minuten bilden sich nach Drew und Hatt Gemische aus Phthal-2,3-diaza-1,4-dion (4) mit geringen Anteilen von N-Aminophthalimid, welche von uns aber nicht bestätigt werden konnte.

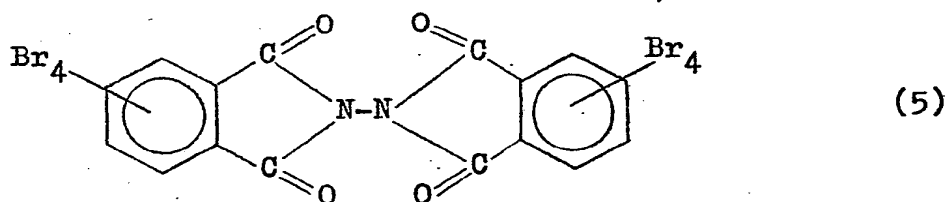
Ausschließlich Diazodione werden von J.I. Jones, J. Polymer Sci. Part C, 22 (1969) S. 773, bei Umsetzung von Benzophenon-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid mit einem Überschuß Hydrazinhydrat bereits nach 10 Minuten in Form entsprechender Bis-Diazodione in hoher Ausbeute erhalten.

Erfindungsgemäß wird demgegenüber überraschend bei der Umsetzung von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Hydrazin als Hydrat in Eisessig als Lösungsmittel sowohl bei kurzer als auch bei verlängerter Reaktionszeit ausschließlich das N-Aminotetrabromphthalimid der Strukturformel (3) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten, insbesondere bei molarem Überschuß von Hydrazin.

Tetrabromphthalsäureanhydrid und Hydrazin können im Molverhältnis 1 : 1 oder Hydrazin im molaren Überschuß bis 1 : 2

809819/0047

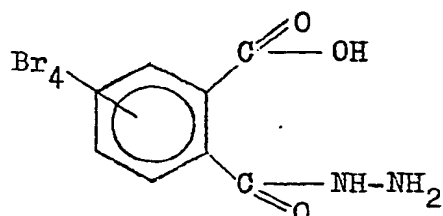
oder sogar darüber eingesetzt werden. Ein lokaler Überschuß des Tetrabromphthalsäureanhydrid soll vermieden werden, der zur Bildung des hier unerwünschten N-Tetrabromphthalimidotetrabromphthalimid der Strukturformel (5) führt.



Ein Überschuß des Tetrabromphthalsäureanhydrids wird auch bei äquivalentem Einsatz der beiden Reaktanten bereits dadurch vermieden, daß das Hydrazinhydrat mit der Suspension des Tetrabromphthalsäureanhydrid in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zur Reaktion gebracht wird. Dies wird entweder durch Zugabe des Hydrazins zur Suspension des Tetrabromphthalsäureanhydrid in vorzugsweise Eisessig oder Eisessig/o-Dichlorbenzol-Gemisch bei Temperaturen von 0 bis 150°C, bevorzugt 20 bis 40°C, erreicht oder durch portionsweises Eintragen des Tetrabromphthalsäureanhydrid in eine Lösung des Hydrazinhydrat in den oben genannten Lösungsmitteln. Im letzteren Fall liegt das Hydrazin als ebenfalls reaktionsfähiges Hydrazinacetat vor.

Wenn gewollt, kann bromiertes Phthalsäureanhydrid von niedrigerer Bromierungsstufe z.B. Tribromphthalsäureanhydrid oder ein solches mit geringen Chlorgehalten neben hohem Bromgehalt bei der Reaktion verwendet werden.

In beiden Fällen entsteht zunächst aus Tetrabromphthalsäureanhydrid die Hydrazidcarbonsäure der Formel (6)



(6)

welche durch Temperaturerhöhung zu dem gewünschten N-Aminotetrabromphthalimid (3) cyclodehydratisiert wird. Vorteilhaft wird hierbei auf Temperaturen aufgeheizt, bei denen das Reaktionswasser durch Abdestillieren unter Normaldruck innerhalb einer Reaktionszeit von 1 bis 3 h aus dem System entfernt werden kann, daher auf 115 bis 150, bevorzugt 115 bis 130°C.

Das N-Aminotetrabromphthalimid fällt hierbei als unlösliches, schwach gelbgrün gefärbtes, feinkristallines Produkt an und kann durch Absaugen und Auswaschen mit beispielsweise Methanol isoliert und getrocknet werden. Das Produkt mit einem Schmelzpunkt von 295-298°C unter beginnender Zersetzung ist so rein, daß eine weitere Reinigung für die angestrebte Umsetzung mit den Aldehyden zur Schiff'schen Base nicht notwendig ist.

Die Aminogruppe des N-Aminotetrabromphthalimid ist durch die benachbarte Imidstruktur wenig basisch; bei der Synthese entsteht in saurer Lösung z.B. Eisessig oder Essigsäure oder essigsäurehaltiger Lösung, daher nicht das Acetat, sondern die Verbindung der Formel (3) mit freier Aminogruppe.

Trotz der eingeschränkten Basizität der NH_2 -Gruppe setzt sich das N-Aminotetrabromphthalimid überraschend problemlos mit Aldehyden zu den Azomethinimiden um.

Hierzu werden beide Reaktanten im Molverhältnis N-Aminotetrabromphthalimid zu Aldehyd von 2 : 1 bei Dialdehyden oder 1 : 1 bei Monoaldehyden, gegebenenfalls mit einem kleinen Überschuß der Aldehyde bis zu 20 %, in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise o-Dichlorbenzol oder Eisessig/o-Dichlorbenzol-Gemisch, auf Temperaturen im Bereich 80 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 190°C erhitzt, wobei es vorteilhaft ist, das bei der Azomethinbildung entstehende Reaktionswasser, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches aus dem Reaktionssystem entfernt wird. In der Regel fallen die erfindungsgemäßen bromhaltigen Azomethinimide oder Acylhydrazone hierbei unlöslich an und können nach dem Abkühlen der Suspension abgesaugt, vorzugsweise mit Methanol ausgewaschen und getrocknet werden.

Die Reaktion wird ganz bevorzugt bei Normaldruck ausgeführt, doch sind, wenn gewollt; Drucke bis etwa 10 bar möglich.

Als Aldehyde eignen sich Mono- und Dialdehyde an sich ohne Einschränkung; es werden die den genannten Rest A enthaltenden und hiervon besonders die als technische Produkte beschaffbaren bevorzugt. Genannt seien: Formaldehyd, Acet- und Propionaldehyd, die isomeren Butyraldehyde, Benzaldehyd und Tolyaldehyde, Glyoxal, Tere- und Isophthaldialdehyd, gegebenenfalls auch halogenierte Aldehyde wie Chlorbenzaldehyd, Tetrabromterephthalaldehyd sowie mit Einschränkung Chloral.

Die Substanzen fallen in einer für den vorgesehenen Verwendungszweck ausreichenden Reinheit an und müssen nicht nachträglich

809819/0047

gereinigt werden.

Für eine wirtschaftliche Herstellung der erfindungsgemäßen Azomethinimide oder Acylhydrazone (1) und (2) ist es von großem Vorteil, das Zwischenprodukt N-Aminotetrabromphthalimid (3) nicht nach der ersten Reaktionstufe isolieren, trocknen und zur Umsetzung mit den Aldehyden wieder einsetzen zu müssen. Vielmehr ist es möglich, zu der nach der ersten Reaktionsstufe entstandenen Suspension des N-Aminotetrabromphthalimid den Aldehyd oder Dialdehyd zuzusetzen und unmittelbar die zweite zum Endprodukt (1) oder (2) führende Reaktionsstufe auszuführen. Für dieses 2-stufige "Eintopfverfahren" wird vorzugsweise ein Eisessig/o-Dichlorbenzol-Gemisch im Volumenverhältnis 5/95 bis 25/75 als Lösungsmittel verwendet. Im Verlauf der ersten Stufe kann mit dem Reaktionswasser die Hauptmenge der Essigsäure abdestilliert werden, so daß die zweite Stufe in o-Dichlorbenzol abläuft.

Der Erfindung lag weiter die Aufgabe zugrunde, Flammenschutzmittel (FS) für Kunststoffe zu entwickeln, die sich problemlos in Thermoplaste, beispielsweise auf der Walze oder im Extruder einarbeiten lassen, hierbei eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen, d.h. bei den Verarbeitungstemperaturen keinen Anlaß zu Verfärbungen oder Rauchentwicklung geben, einen guten Flammenschutz garantieren und aus den Kunststoffen nicht wieder auskriechen. Sie sollten die mechanischen thermischen und elektrischen Eigenschaften der Kunststoffe nicht oder nur wenig nachteilig beeinflussen. Weiterhin sollten die FS-Mittel auf einfache und

809819/0047

wirtschaftliche Weise herstellbar sein. Alle dieser Forderungen werden von den erfindungsgemäßen bromhaltigen Azomethinimiden erfüllt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach flammgeschützte Kunststoff-Formmassen, deren flammschützende Komponente im wesentlichen aus den bromhaltigen Azomethinimiden der Strukturformeln (1) und/oder (2) besteht, gegebenenfalls zusammen mit synergistisch wirkenden Zusätzen wie Antimontrioxid.

Geeignete Mengen sind bereits 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den polymeren Anteil der Kunststoffe.

Einschränkungen des Kunststoffs in den Kunststoff-Formmassen wurden nicht festgestellt. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyolefine wie Hoch- und Niederdruckpolyäthylen, Polypropylen und Polybutylen, Polystyrol, Misch- und Terpolymerisate dieser monoolefinischen Verbindungen untereinander und mit Acrylnitril.

(Meth)acrylsäureestern, Butadien und weiteren Dienen sowie Polyester, insbesondere hochschmelzende Polyester wie Polyäthylenterephthalat oder Polytetramethylenterephthalat.

Geeignete Kunststoffe sind weiter Vinylcopolymerisate wie Acrylnitril, Butadien/Styrol-Polymerisate oder Alkylen/Dien-Terpolymerisate wie EPDM und härtbare Kunststoff-Harze wie ungesättigte Polyesterharze als Gießharze oder Pressmassen sowie Epoxidharze.

Eine für bestimmte Einsatzgebiete der Kunststoffe wichtige Forderung ist die Flammfestigkeit. Es ist allgemein üblich, durch Zusatz von FS Kunststoffe bei deren Herstellung oder Verarbeitung schwer entflammbar oder unbrennbar zu machen.

Hierzu werden Halogen, oder auch Phosphor und Stickstoff enthaltende organische oder anorganische Substanzen verwendet oder deren Gemische mit Metalloxiden oder Nichtmetalloxiden.

Solche Zusätze zu Kunststoffen haben neben der flammhemmenden Wirkung hoher stets unerwünschte Nebenwirkungen, die charakteristische Eigenschaften der Polymeren nachteilig verändern und ihre Anwendbarkeit einschränken. Dem Kunststoff in Pulverform zugesetzte FS-Mittel bleiben als Pulver erhalten oder scheiden sich nach der Verarbeitung beim Abkühlen wieder aus und wirken versprödhend, d.h. verschlechtern z.B. Reißdehnung und Schlagzähigkeit.

Bleibt das FS-Mittel hingegen mindestens partiell gelöst, so kann dies bei kristallinen Kunststoffen zur Schmelzpunkterniedrigung führen und damit zur Gebrauchsminderung des Thermoplasten bzw. des flammgeschützten Compounds oder zu Schwierigkeiten bereits bei der Herstellung, beispielsweise bei der Festphasen-Nachkondensation von Polytetramethylenterephthalat (PTMT).

Bei Einarbeitung in den Kunststoff aufschmelzende oder sich zersetzende sowie in Lösungsmitteln lösliche FS haben Nachteile. Durch Ausdiffundieren etc. wird der Kunststoff nicht dauerhaft schwer entflammbar und ist z.B. für den Bau elektrischer Aggregate nicht oder wenig geeignet.

Überraschenderweise kreiden die bromhaltigen Azomethinimide oder Acrylhydrazone der Strukturformeln (1) und (2) aus zahlreichen Kunststoffen, unter anderen auch Polyäthylenterephthalat, Polytetramethylenterephthalat sowie Vinylpolymerisaten nicht aus, obwohl es sich hierbei weder um hochmolekulare oder vernetzte noch um durch homöopolare Bindung an der Matrix verankerte Substanzen handelt, sondern um niedermolekulare pulverförmige FS-Mittel.

Der vergleichsweise hohe Bromgehalt von > 60 Gew.-% der meisten der Azomethinimide, verbunden mit dem Stickstoffanteil der Imidstruktur, ermöglicht auch noch einen ausreichenden Flammenschutz bei einer gegenüber herkömmlichen FS-Mitteln reduzierten FS-Mittelmenge. Die erfindungsgemäßen Stoffe besitzen eine ausgezeichnete thermische Stabilität, so daß sie den Verarbeitungs- und Gebrauchstemperaturen auch von Konstruktionswerkstoffen ohne Zersetzung oder Verfärbung widerstehen. Die Einarbeitung dieser bereits bei der Synthese als feinkörnige Pulver anfallenden FS-Mittel in die flammfest zu machenden Thermoplaste auf der Walze oder im Extruder gelingt problemlos. Darüber hinaus verhindert die extrem schlechte Löslichkeit dieser Substanzen in praktisch allen Lösungsmitteln ein Herauslösen der FS-Mittel beim Kontakt der erfindungsgemäße flammgeschützten Kunststoffe mit flüssigen Medien. Infolge der geringen Korngröße und der darum optimalen Verteilung und großen Oberflächenaktivität der FS-Mittel in der Matrix ist die Minderung der mechanischen Eigenschaften der flammgeschützten Kunststoffe

gering. Zusätzlich ist als Vorteil zu bewerten, daß die erfindungsgemäßen FS-Mittel bei kristallinen Thermoplasten, wie PTMT, keine Schmelzpunkterniedrigung verursachen, so daß Eigenschaftsbild und Herstellbarkeit über eine Festphasen-Nachkondensation gewährleistet bleiben.

Beispiel 1: Herstellung von N-Aminotetrabromphthalamid
(Strukturformel 3)

In ein mit Flügelrührer, Vigreux-Kolonne mit aufgesetzter Destillationsbrücke und Gaseinleitungsrohr ausgestattetes Reaktionsgefäß werden 1250 ml Eisessig gegeben und anschließend unter Rühren 100 g (2 Mol) Hydrazinhydrat langsam zugefügt. Zu dieser Lösung des Hydrazinacetats werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff 464 g (1 Mol) Tetrabromphthalsäureanhydrid portionsweise eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird auf 110 bis 120°C erhitzt, so daß in mäßiger Destillationsgeschwindigkeit ein Essigsäure/Wasser-Gemisch übergeht und das Reaktionswasser entfernt wird. Nach 2 h ist die Reaktion beendet; das Reaktionsprodukt liegt in Form einer schwach gelbgrünen Suspension vor. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, 2 mal mit Methanol gewaschen und bis 170°C getrocknet.

Es werden 443 g N-Aminotetrabromphthalamid erhalten. Ausbeute 92,6 %. Schmelzpunkt ab 295°C unter Rotbraunfärbung und beginnen der Zersetzung.

Nach dem IR-Spektrum liegt N-Amino-tetrabromphthalimid (3) vor, da Banden des C=O und primäre Valenzbanden bei 1700, 1720/1770 und 3180, 3245 und 3325 cm⁻¹ auftreten und Hinweise auf sekundäre Amide fehlen.

Elementaranalyse:	gef. C	20,51	ber. C	20,10
	H	0,40	H	0,41
	N	5,86	N	5,85
	Br	66,8	Br	66,9

Der Gewichtsverlust nach thermischer Lagerung (24 h bei 200°C unter Luftatmosphäre) beträgt 0,38 %.

Nach TGA (Luftatmosphäre; Heizrate 8°C (min) beträgt der Gewichtsverlust 1 % bei 290°C 5 % bei 303°C; 10 % bei 320°C und 20 % bei 347°C.

Das N-Aminotetrabromphthalid ist in den üblichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur praktisch unlöslich, bei höheren Temperaturen sehr schwer löslich. Mit wäßriger Salzsäure oder mit Eisessig tritt, wie durch IR- und Elementaranalyse gezeigt werden konnte, keine Salzbildung ein.

Beispiel 2 : Herstellung des bromhaltigen Azomethinimids der Formel (1) mit $R = -CH=CH-$ aus N-Aminotetrabromphthalimid

In einem Reaktionskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Flügelrührer, Destillationsbrücke und Gaseinleitungsrohr, werden in 400 ml o-Dichlorbenzol 190,8 g (0,4 Mol) N-Aminotetrabromphthalid (3) suspendiert und 38,6 g einer 30 %igen wäßrigen Glyoxallösung ($\hat{=} 0,2$ Mol Glyoxal) unter Rühren zugefügt. Unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes wird auf 140°C aufgeheizt, so daß zugefügtes und bei der Reaktion entstehendes Wasser zusammen mit einem Teil des o-Dichlorbenzol überdestilliert. Letzteres wird durch Zutropfen aus dem Tropftrichter entsprechend der Destillationsgeschwindigkeit ersetzt. Die Temperatur wird auf 180°C weiter gesteigert, bis gegen Ende der Reaktion das o-Dichlorbenzol allein übergeht. Nach insgesamt

2,5 h Reaktionszeit wird die entstandene Suspension erkalten gelassen, das Produkt abgesaugt und 3 mal mit Methanol gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 als nahezu farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute 187,6 g, entsprechend 95,9 % d.Th.

Schmelzpunkt $> 320^{\circ}\text{C}$; bis 320°C keine farbliche oder morphologische Veränderung.

Im IR-Spektrum sind die NH-Valenzschwingungen des Ausgangsproduktes N-Aminotetrabromphthalimid (3) verschwunden. Die cyclische Imidfunktion $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1730, 1735 \text{ cm}^{-1}$ ist intakt geblieben.

Elementaranalyse:	gef. C	22,62	ber. C	22,10
	H	0,24	H	0,20
	N	5,75	N	5,72
	Br	65,1	Br	65,4

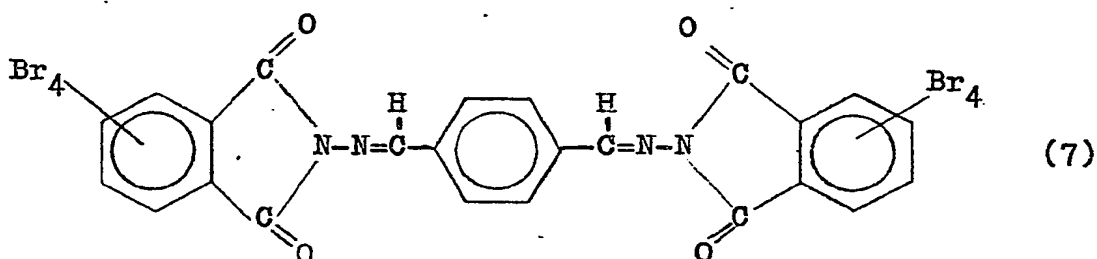
Der Gewichtsverlust bei thermischer Lagerung, 3 h bzw. 24 h bei 200°C unter Luft beträgt 0,18 bzw. 0,37 %.

Die Probe zeigt nach der Lagerung keine visuelle Veränderung. Nach TGA (Luftatmosphäre; Heizrate $8^{\circ}\text{C} (\text{min})$) beträgt der Gewichtsverlust: 1 % bei 371°C ; 5 % bei 400°C ; 10 % bei 407°C und 20 % bei 410°C .

Das bromhaltige Azomethinimid der Formel (1) mit $\text{R} = \text{=CH-CH=}$ ist in den meisten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur praktisch unlöslich; in der Hitze zeigt es in einigen

aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N-Methylpyrrolidon eine sehr geringe Löslichkeit.

Beispiel 3: Herstellung des bromhaltigen Azomethinimids der nachstehenden Strukturformel (7) aus N-Aminotetrabromphthalimid und Terephthaldialdehyd



In einem wie im Beispiel 2 ausgerüsteten Reaktionskolben werden in 130 ml o-Dichlorbenzol 89,7 g (0,2 Mol) N-Aminotetrabromphthalimid suspendiert und 13,4 g (0,1 Mol) Terephthaldialdehyd hinzugefügt. Unter Rühren und Überleiten von Stickstoff wird aufgeheizt, bis das Reaktionswasser zusammen mit einem Teil des o-Dichlorbenzol übergeht. Die Badtemperatur wird weiter auf 190°C gesteigert, so daß gegen Ende der Reaktion o-Dichlorbenzol übergeht, welches durch Zutropfen von 20 ml ersetzt wird.

Nach 2,5 h wird die Reaktion abgebrochen, die entstandene Suspension erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol ausgewaschen und bis 180°C getrocknet.

Es wird ein feines, hellgelbes Pulver des Stoffes der Formel (7) erhalten.

809819/0047

Ausbeute 98,8 g, entsprechend 93,7 % d. Th.

Schmelzpunkt $> 320^{\circ}\text{C}$; bis 320°C keine visuell erkennbare Veränderung der Probe.

Elementaranalyse:	gef.	C	27,48	ber.	C	27,32
		H	0,61		H	0,57
		N	5,35		N	5,31
		Br	60,3		Br	60,7

Gewichtsverlust (200°C unter Luft) nach 3 h 0,26 % und nach 24 h 0,49 %. Die Probe bleibt unverändert.

Nach TGA (Luftatmosphäre; Heizrate $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$) beträgt der Gewichtsverlust 1 % bei 362°C ; 5 % bei 386°C ; 10 % bei 398°C und 20 % bei 406°C .

Das Azomethinimid ist nur in einigen aprotischen polaren Lösungsmitteln in der Hitze etwas löslich.

Beispiel 4: Bromhaltiges Azomethinimid aus Tetrabromphthalsäureanhydrid, Hydrazin und Glyoxal

In einem wie in Beispiel 2 ausgerüsteten Reaktionskolben werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Eisessig und 180 ml o-Dichlorbenzol (Volumenverhältnis 10/90) 5,0 g (0,1 Mol) Hydrazinhydrat gelöst. Unter Rühren werden 46,4 g (0,1 Mol) Tetrabromphthalsäureanhydrid eingetragen. Die Reaktionstemperatur wird unter Überleuten eines schwachen Stickstoffstromes auf 130°C

gesteigert, so daß binnen 2 h ca. 15 ml Destillat (Essigsäure + Wasser) übergeht.

Nach dem Abkühlen wird zur Suspension des N-Aminotetrabromphthalimid 9,68 g einer 30 %igen wäßrigen Glyoxallösung ($\hat{=}$ 0,05 Mol Glyoxal) zugegeben und die Reaktionstemperatur binnen 1 h auf 190°C (Badtemperatur) gesteigert und dabei in 3 Stunden zuerst Wasser und ein Rest Essigsäure, dann Wasser und o-Dichlorbenzol und gegen Ende o-Dichlorbenzol, insgesamt 65 ml, abdestilliert.

Die Zugabe der Glyoxallösung zu der 130°C heißen Suspension von N-Aminotetrabromphthalimid führt zu dem gleichen Ergebnis.

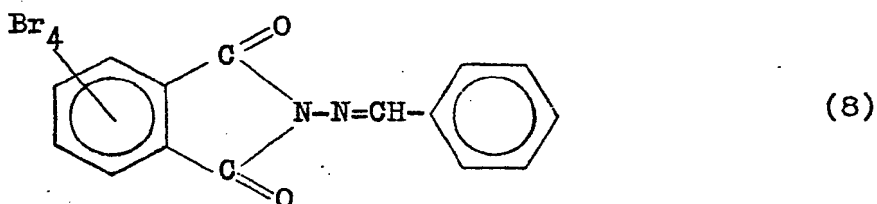
Nach dem Erkalten der Suspension wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bis 180°C getrocknet. Es wird ein staubfeines Pulver erhalten mit einem Stich ins Ockerfarbene.

Ausbeute 45,2 g, entsprechend 92,4 %.

Schmelzpunkt > 320°C; bis 320°C keine visuell erkennbare Veränderung der Probe.

Nach dem IR-Spektrum ist die Substanz mit der aus Beispiel 2 identisch. Elementaranalyse, Gewichtsverlust an der Luft und nach TGA sowie die Löslichkeiten entsprechen der Substanz nach Beispiel 2.

Beispiel 5: Bromhaltiges Azomethinimid der Struktur (8) aus Tetrabromphthalsäureanhydrid, Hydrazin und Benzaldehyd



In einem Reaktionsgefäß wie in Beispiel 2 werden in 150 ml Eisessig 5,0 g (0,1 Mol) Hydrazinhydrat gelöst und zur Lösung des Hydrazinacetats unter Rühren und Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes 46,4 g (0,1 Mol) Tetrabromphthalsäureanhydrid bei Raumtemperatur portionsweise zugesetzt. Es wird auf 120 bis 140°C aufgeheizt, wobei innerhalb von 2 h ca. 30 ml Destillat (Essigsäure + Wasser) übergeht, welches durch Zutropfen von 30 ml Eisessig ersetzt wird. Nach dem Abkühlen auf ca. 60°C werden 10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd zugesetzt und erneut auf 130° bis 150°C erwärmt, so daß in weiteren 2,5 h ca. 40 ml Destillat übergehen. Die entstandene Suspension läßt man abkühlen; das Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 120°C anschließend 2 h bei 180°C getrocknet.

Es wird ein feines hellgelbliches Pulver erhalten.

Ausbeute 52,8 g, entsprechend 93,3 %.

Schmelzpunkt 272 - 276°C; vorher keine visuell erkennbare Veränderung.

22
- 49 -

2648970

Elementaranalyse:	gef. C	30,95	ber. C	31,80
	H	1,05	H	1,06
	N	4,86	N	4,94
	Br	56,5	Br	56,5

Der Gewichtsverlust der Probe bei 200°C unter Luft beträgt nach 3 h 0,15 %, nach 24 h 0,35 %.

Nach TGA (Luftatmosphäre; Heizrate 8°C/min) beträgt der Gewichtsverlust 1 % bei 338°C; 5 % bei 371°C; 10 % bei 383°C und 20 % bei 396°C.

Beispiel 6: Bromhaltiges Azomethinimid der Formel (2) mit R' =
= CH₂

In einem Reaktionsgefäß und nach der Arbeitsweise wie in Beispiel 5 werden in 340 ml Eisessig/o-Dichlorbenzol-Gemisch im Volumenverhältnis 20/80 als Lösungsmittel 139,2 g (0,3 Mol) Tetrabromphthalsäureanhydrid mit 15,0 g (0,3 Mol) Hydrazinhydrat zu N-Aminotetrabromphthalimid umgesetzt und ohne Isolierung des Zwischenproduktes unmittelbar mit 9,9 g (0,33 Mol) Formaldehyd als Paraformaldehyd zur Reaktion gebracht. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Methanol und Trocknen des Azomethinimids bis 180°C werden 136,7 g eines nahezu farblosen Pulvers der Formel (2) mit R' = =CH₂ isoliert, entsprechend 93 % d.Th. Schmelzpunkt 295-299°C.

Aufgrund des IR-Spektrums ist die Imidfunktion des Zwischenproduktes N-Aminotetrabromphthalimid auch im Endprodukt noch intakt.

809819/0047

während NH-Valenzbanden im Produkt nicht auftreten.

Elementaranalyse:	gef.	C	22,63	ber.	C	22,04
		H	0,28		H	0,40
		N	5,44		N	5,71
		O	6,47		O	6,50
		Br	65,2		Br	65,3

Der Gewichtsverlust der Probe bei 200°C unter Luftatmosphäre beträgt nach 3 h 0,78 % und nach 24 h 1,92 %.

Nach TGA (Luftatmosphäre ; Heizrate 8°C/min) beträgt der Gewichtsverlust 1 % bei 279°C; 5 % bei 301°C; 10 % bei 323°C und 20 % bei 363°C.

Beispiel 7:

Nach der Arbeitsweise von Beispiel 6 wird aus den Reaktanten 10,0 g (0,2 Mol) Hydrazinhydrat, 92,8 g (0,2 Mol) Tetrabromphthalsäureanhydrid und 14,4 g (0,2 Mol) Isobutyraldehyd ein bromhaltiges Azomethinimid der Struktur (2) mit $R' = -CH-CH(CH_3)_2$ hergestellt.

Ausbeute/ 94,6 g, entsprechend 88,8 % d.Th.

Schmelzpunkt: > 320°C; bis 320°C keine visuell erkennbare Veränderung der Probe.

Elementaranalyse:	gef.	C	26,95	ber.	C	27,06
		H	1,45		H	1,50
		N	5,10		N	5,26
		Br	59,0		Br	60,2

Beispiel 8 und 9 :

Eine Mischung, bestehend aus 86 Gew.-% PTMT (Polytetramethylen-terephthalat, Stranggranulat, reduz. Viskosität (1 %ige Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol-Gemisch 60/40 bei 25°C) = 1,60 dl/g, 10 Gew.-% des bromhaltigen Azomethinimids aus Beispiel 2 und 4 Gew.-% Sb_2O_3 , wird auf einem Doppelschneckenextruder im Temperaturbereich 245 bis 255°C zu einem Strang extrudiert.

Die Verarbeitung bereitet keine Schwierigkeiten. Weder Dampfbildung noch Verfärbung wurden beobachtet . Die reduzierte Viskosität des PTMT-Anteils im extrudierten Strang ist vergleichsweise wenig auf 1,46 dl/g gesunken.

Der Schmelzpunkt des PTMT-Anteils im extrudierten Strang nach DTA (Heizrate 8°C/min.) liegt bei 216°C (TSP)/226°C (max.), somit im Bereich des reinen PTMT.

Der extrudierte Strang wird granuliert und zu Prüfkörpern für den Test nach Underwriters Laboratories UL 94, von 127 x 12,7 x 1,6 mm Größe gespritzt (Beispiel 8).

Eine Mischung aus 56 Gew.-% PTMT, 30 Gew.-% 6 mm langen Glasfasern, 10 Gew.-% des Stoffes aus Beispiel 2 und 4 Gew.-% Sb_2O_3 , wird 2 mal auf einem Einschneckenextruder im Temperaturbereich 230 bis 250°C extrudiert und granuliert. Entsprechend Beispiel 8 werden Prüfkörper hergestellt (Beispiel 9).

Die Prüfkörper werden in frischem Zustand und nach 14 tägiger

- 25
25

2648970

Lagerung bei 70°C dem Brandtest nach UL 94 unterworfen. Die Beschaffenheit der Oberfläche der Probe wird auf das Auskreiden von FS-Mitteln untersucht. Außerdem wurden Prüfkörper bei 150°C unter Luftatmosphäre 28 Tage lang gelagert, um den Gewichtsverlust und ein evtl. Herausdiffundieren des FS-Mittels zu beurteilen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

809819/0047

Tabelle 1

Beisp. UL 94		Oxygen-Index	Oberfläche	Oberfl.-Belag	Gewichtsverlust 1)	%	nach
Nr.	frisch	nach 14 Tg.	frisch	nach 14 Tg.	nach 28 Tg.	7	14
	bei 70°C	LOI	bei 70°C	bei 150°C	bei 150°C		28 Tg.
8	VO	VO	30,0	unveränd. 2)	keiner	0,16	0,20
9	VO	VO	30,3	unveränd. 2)	keiner	0,12	0,18
10	VO	VO	-	unveränd. 2)	keiner	0,09	0,14
11	VO	VO	30,2	unveränd. 2)	keiner	0,19	0,22
13	VO	VO	28,8	unveränd. 2)	keiner	0,17	0,25
15	VO	VO	26,1	unveränd. 2)	keiner	0,17	0,24

- 26

2648970

- 1) Gewichtsverlust von reinem PTMT (1 mm dicke Preßplatte) bei 150°C
- 2) kein Belag, kein Auskreiden des FS-Mittels

809819/0047

Beispiel 10 :

Eine Mischung, bestehend aus 86 Gew.-% Polyäthylenterephthalat mit einer reduz. Viskosität von 1,35 dl/g, 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen FS-Mittels aus Beispiel 2 und 4 Gew.-% Sb_2O_3 , wird auf einem Doppelschneckenextruder im Temperaturbereich 275 bis 290°C extrudiert.

Die Einarbeitung des FS-Mittels bereitet keine Schwierigkeiten; es treten weder Verfärbungen noch Zersetzungsdämpfe auf.

Die an Prüfkörpern entsprechend den Beispiele 8 und 9 ausgeführten Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 11:

Das nach Beispiel 4 durch Direktsynthese hergestellte FS-Mittel wird in einer Menge von 10 Gew.-% mit 86 Gew.-% PTMT und 4 Gew.-% Sb_2O_3 vermischt, unter den Bedingungen von Beispiel 8 zu Stranggranulat verarbeitet und die hergestellten Prüfkörper mit den in Tabelle 1 genannten Ergebnissen getestet.

Nachteilige Folgen der Direktsynthese gegenüber dem Produkt des Beispiels 2 sind nicht feststellbar.

Beispiel 12 :

Das nach Beispiel 4 durch Direktsynthese hergestellte FS-Mittel wurde auf der Walze in Mengen von 10 Gew.-% bzw. 12 Gew.-% zusammen mit 4 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% Sb_2O_3 in die handelsüb-

lichen Thermoplaste Polyäthylen, Polypropylen, EPDM (Terpolymerisat aus Äthylen, Propylen und dem Dien Norbornadien) und ABS (Terpolymerisat aus Acrylnitril, Butadien und Styrol) eingearbeitet und die Walzfelle zu 1 mm dicken Platten verpreßt.

Anhand des Oxygen-Index wurde gegenüber dem 0-Wert für den reinen Kunststoff die Flammenschutz-Wirkung ermittelt.

Beisp. 12	Thermoplast	FS-Menge Gew.-%	Sb ₂ O ₃ - Menge Gew.-%	LOI	UL 94	Vergleich LOI 0-Wert
a	Polyäthylen	10	4	26,5	V2	18,5
b	Polypropylen	10	4	23,3		17,3
c	"	12	5	24,8		"
d	EPDM	10	4	25,4	V2	
e	ABS	10	4	24,0		20,5
f	"	12	5	25,2	V2	"

Bei keiner der Proben ist auch nach 28 tägiger Lagerung bei 70°C eine Belagbildung auf der Oberfläche, welche ein Auskriechen des FS-Mittels anzeigen würde, erkennbar.

Beispiel 13 :

Eine Mischung, bestehend aus 86 Gew.-Teilen PTMT, 10 Gew.-Teilen des FS-Mittels der Struktur (7) aus Beispiel 3 und 4 Gew.-Teilen Sb₂O₃, wird auf einem Doppelschneckenextruder bei 240 bis 255°C zu Stranggranulat verarbeitet. Dampfbildung oder Verfärbung

treten nicht auf. Die reduz. Viskosität des PTMT fällt durch die Verarbeitung nur gering von 1,60 auf 1,42 ab.
Die Testergebnisse an Prüfkörpern zeigt Tabelle 1.

Beispiel 14 :

Eine Mischung aus 86 Gew.-Teilen Polyäthylen, 10 Gew.-Teilen des FS-Mittels nach Beispiel 6 und 4 Gew.-Teilen Sb_2O_3 wird 10 min. lang auf der Walze bei einer Walzentemperatur von 150°C homogenisiert und das Walzfell zu 1 mm dicken Platten verpreßt.

Der Oxygen-Index beträgt 26,9. Der UL-94-Test (bei Probendicke 1 mm) ist sowohl im frischen Zustand der Probe als auch nach 14 tägiger Lagerung bei 70°C VE2/VE2. Muster der Prüfkörper, welche 28 Tage lang bei 70°C aufbewahrt worden waren, ließen keine Belagbildung auf der Oberfläche erkennen, welche ein Auskreiben des FS-Mittels angezeigt hätte..

Beispiel 15 :

Gegenüber Beispiel 8 wird die FS-Mittelmenge um 15 % reduziert; statt 10 Gew.-% werden nunmehr 8,5 Gew.-% des bromhaltigen Azomethinimids nach Beispiel 2 zusammen mit 87,5 Gew.-% PTMT und 4 Gew.-% Sb_2O_3 unter den Verarbeitungsbedingungen des Beispiels 8 extrudiert, granuliert und zu Prüfkörpern verspritzt.

Trotz der um 15 % verminderten FS-Mittelmenge wird im UL-94-Test die Charakterisierung V0 erzielt.

Die Ergebnisse des Tests zeigt Tabelle 1.